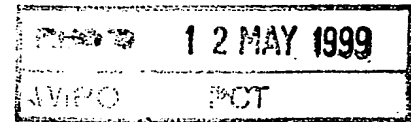


48846



Bescheinigung

EP 99 / 1794

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide mit verbesserter Naßechtheit"

am 20. März 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 G, C 08 L und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. November 1998
 Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zeichen: 198 12 135.0

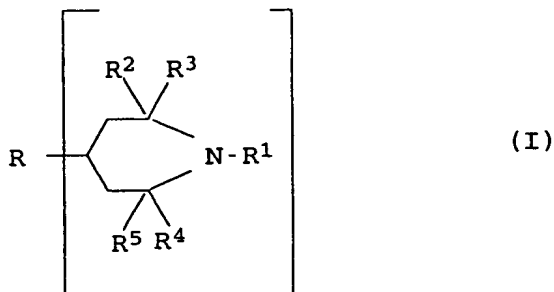
Brand

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel (I)



- 25
- 30
- 35
- R eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,
- R¹ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit
- R², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl
- n eine natürliche Zahl größer 1 bedeutet und

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden werden, unterschiedlich oder gleich sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden werden, gleich sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R¹ H ist.

2

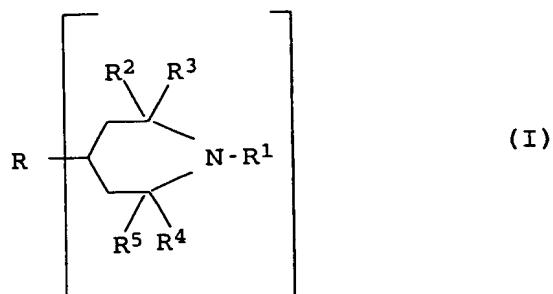
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die an einem Piperidin-Derivat befindlichen Substituenten R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich sind.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei ein Substituent R^2 an einem Piperidin-Derivat eine Methyl-Gruppe ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei n gleich 2 ist.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei R^7 ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus $-(NHR^9)$, wobei R^9 H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei R eine Gruppe der Formel
- NH - R^8 - NH -
mit R^8 Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen
20 ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei R die Gruppe
- NH - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - NH - ist.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man die Polymerisation bzw. Polykondensation in Gegenwart von mindestens einem Pigment durchführt.
11. Verwendung einer Verbindung (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 10
30 zur Herstellung von Polyamiden.
12. Polyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
- 35 13. Verwendung eines Polyamids gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern.
14. Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß Anspruch 12.
- 40

Inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide mit verbesserter Naßechtheit

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von
 10 mindestens einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird, wobei

15



20

25

R

eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder

unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

30

R¹

R⁶

R², R³, R⁴, R⁵

n

H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit
 H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl
 unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl
 eine natürliche Zahl größer 1

35

bedeutet und

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden werden, unterschiedlich oder gleich sind.

40

Ferner betrifft sie nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper, die ein solches

45 Polyamid enthalten.

M I O O O O

2

Die Herstellung von Polyamide, u.a. auch von Polyamid 6 und Polyamid 66, durch Polymerisation bzw. Polykondensation von entsprechenden Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren ist allgemein bekannt (Adolf Echte, Handbuch der technischen
5 Polymerchemie, VCH Weinheim, 1993, S. 553).

Die Anwendungseigenschaften, wie Hitzebeständigkeit, Lichtbeständigkeit, Anfärbbarkeit, Beständigkeit gegen das Auswaschen von Farbe (Farb-Naßehttheit), solcher Polyamide ist für viele
10 Anwendungen unbefriedigend.

So können sich z.B. Probleme bei der Anfärbung durch chemische Veränderungen (oxidativ/thermische Schädigungen) der Polymere bei Hitze-fixier-(Heat Setting-) prozessen von Teppichfäden oder
15 textilen Flächengebilden ergeben. Diese Probleme können endlose oder geschnittene Fäden (Stapelfasern) betreffen.

Es ist bekannt, den Polyamiden Stabilisatoren zur Verbesserung dieser Eigenschaften zuzusetzen. Ein derartiger Zusatz kann vor,
20 während oder nach der Polymerisation erfolgen, z.B. auch erst während der Verarbeitung.

Werden die Stabilisatoren dem Polyamid beigemischt und nicht an die Polymerkette gebunden, können sie aus dem Polymeren
25 auswandern, verdampfen oder ausgewaschen werden, so daß sich die Wirksamkeit der Stabilisierung in unerwünschter Weise vermindert und Verunreinigungen an die Umgebung (Luft, Färbebad, Reinigungsbäder) abgegeben werden können. So beschreibt DE-A-39 01 717 die Verbesserung der Anfärbbarkeit von Polyamiden durch Zugabe
30 geringer Mengen mindestens einer Amino- oder Iminoverbindung mit einer Cycloalkyl-, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppierung im Molekül.

Die Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivaten, die in
35 4-Position eine amidbildende Gruppe und in 1-Position gegebenenfalls substituiert sein können, während der Polymerisation bzw. Polykondensation ist beispielsweise in WO 95/28443, DE-A-44 13 177, WO 97/05189 und WO 97/13800 beschrieben. Die Verwendung dieser Stabilisatoren führt zu einer Verringerung der
40 Polymerisations- bzw. Polykondensationsgeschwindigkeit und damit einer Verteuerung der Herstellkosten für die Polyamide durch eine reduzierte Raum-Zeit-Ausbeute. Zudem ist die Naßehttheit solcher Polyamide unbefriedigend.

45 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur



Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile vermeiden.

5

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fäden, Fasern,

10 Folien, Flächengebilde und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden,

15 die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide

20 tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenyleneisophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylene-terephthalamid

25 (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

30 Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden.

35 Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als

40 Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

45 Als Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere zur Herstellung von Polyamiden eignen sich beispielsweise



4

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminosäuren, wie 6-Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

5 Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocaprinsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipin-

15 säure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 25 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

30 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

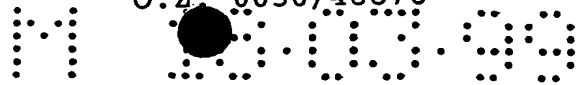
mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

40 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipin-

45 säure,



5

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

5

mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

10

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

15

mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

25 mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

30

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

35

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

40

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

45



sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams ,
5 wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere.

10

Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylene-
15 terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.

15

In der Verbindung der Formel (I) stellt R eine funktionelle Gruppe dar, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R^7 trägt.

20

Als R kommen C_1 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{18} - aromatische, vorzugsweise aliphatische ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe R^8 in Betracht, die die 1-4 amidbildenden Gruppen R^7 tragen.

25

Die Kohlenwasserstoffe R^8 können funktionelle Gruppen, wie Ethergruppen, nichtamidbildende Amingruppen oder Säuregruppen, wie Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, vorzugsweise Sulfonsäure-Gruppen oder deren Derivate, vorzugsweise Salze, insbesondere Alkali-

30

salze, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze, tragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt R^8 eine C_1 - bis C_{20} - Alkylengruppe, insbesondere eine Hexamethylengruppe, dar, die außer R^7 keine
35 weiteren funktionellen Gruppen aufweist.

Als amidbildende Gruppe R^7 kommen $-(NHR^9)$, wobei R^9 H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen

40 darstellt, eine Carboxylgruppe, eine Carboxyl-Derivat-Gruppe oder vorzugsweise $-(NH)-$ in Betracht. Trägt R mehrere Gruppen R^7 , so können diese Gruppen unterschiedlich oder vorzugsweise gleich sein.

45 Als R^1 kommen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder eine Gruppe OR^6 , wobei R^6 eine Alkylgruppe mit 1

M 1000 99

7

bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder vorzugsweise Wasserstoff darstellt, in Betracht. Ein besonders bevorzugter Rest R^1 ist Wasserstoff.

5

Geeignete Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 sind unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Ethyl-Gruppen, insbesondere Methylgruppen. Die Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

10

Als Index n kommen natürliche Zahlen größer als 1 in Betracht, wie 2, 3, 4, 5, und 6, vorzugsweise 2, 3 und 4, insbesondere 2.

Die mit R verknüpften Piperidin-Derivate können gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Als Verbindung (I) kann eine chemische Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen eingesetzt werden.

20 Als besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) kommt 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-hexan in Betracht. Diese Verbindung sowie deren Herstellung ist allgemein bekannt und beispielsweise über Aldrich Chemical Company, Inc. kommerziell erhältlich.

25

Die Verbindung der Formel (I) wird den Ausgangsmonomeren oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt und wird durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen R^7 an das Polyamid gebunden. Die sekundären Aminogruppen der Piperidin-

30 Ringsysteme reagieren dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Durch die chemische Bindung der Verbindung (I) an oder in ein Polyamid gemäß erfindungsgemäßem Verfahren werden erfindungsgemäß Polyamide mit den eingangs erwähnten vorteilhaften Eigenschaften

35 erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit den Vorteil, daß ein ansonsten für das Einmischen von Verbindungen zur Verbesserung der Eigenschaften reiner Polyamide benötigter gesonderter Verfahrensschritt nicht mehr erforderlich ist.

Hiermit entfallen Probleme bzw. Qualitätsminderungen, wie sie beim Einmischen solcher Verbindungen nach oberflächlicher Aufbringung auf das Polymergranulat, durch Unverträglichkeit, Viskositätsabbau, Auswandern, Verdampfen oder Auswaschen dieser Verbindungen oder Beanspruchungen, wie sie beim Konfektionieren auftreten, entstehen können.

45



Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmomere in Gegenwart der Verbindung (I) wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation von Caprolactam in Gegenwart einer Verbindung (I) beispielsweise nach den in DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467 und Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, S. 546-554 beschriebenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz in Gegenwart einer Verbindung (I) kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere 444-446) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z.B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen. Grundsätzlich können Verbindung (I) und Ausgangsmomere getrennt oder als Gemisch dem Reaktor zugeführt werden. Vorzugsweise führt man die Verbindung (I) nach einem vorgegebenen Menge-/Zeit-Programm zu.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung (I) den Ausgangsmomeren in einer Menge von 0,015 bis 0,4 Mol-%, vorzugsweise 0,025 bis 0,25 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids zugesetzt. Diese Mengenangabe bezieht sich beispielsweise bei der Herstellung von Polyamid 6 auf 1 Mol Caprolactam oder bei der Herstellung von Polyamid 66 auf 0,5 Mol AH-Salz.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Verbindung (I) mit mindestens einem der üblichen Kettenregler kombiniert. Geeignete Kettenregler sind beispielsweise aliphatische und aromatische Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure, aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäuren, vorzugsweise Sebacinsäure und Dodecandisäure, insbesondere Adipinsäure und Azelainsäure, aliphatische C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, aromatische Dicarbonsäuren wie Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, vorzugsweise Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, monofunktionelle Amine und bifunktionelle Amine, vorzugsweise Hexamethyldiamin oder Cyclohexyldiamin sowie Gemische solcher Säuren und Gemische solcher Amine. Hierbei werden die Kettenreglerkombination und die angewandten Mengen u.a. nach den gewünschten Polymereigenschaften, wie Viskosität oder Endgruppengehalt ausgewählt. Verwendet man Dicarbonsäuren als Kettenregler, so setzt man vorzugsweise die Kettenregler in einer Menge von 0,06 bis 0,6 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppe des Polyamids, ein.



In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung wird die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden. Durch die Verwendung einer Verbindung (I) (auch als Kettenregler-Bestandteil) werden die Eigenschaften des Polymers deutlich verbessert gegenüber einem Polymeren, das nur Pigment und keine Verbindung (I) oder nur Pigment und eines der eingangs erwähnten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivate enthält.

Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind dabei Fäden, die aus Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam, durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min erhalten werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamide erhaltenen Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper können vielseitig verwendet werden, beispielsweise als Textilbekleidung oder Teppichfasern.

Beispiele

Die relative Viskosität der Polyamide wurde in 1%iger Lösung (1 g/100 ml) in konzentrierter Schwefelsäure (96 Gew.-%) bei 25°C bestimmt.

Die Bestimmung des Endgruppengehalts wurde als acidimetrische Titration durchgeführt. Die Amino-Endgruppen wurden in einer Lösung in Phenol/Methanol 70:30 (Gewichtsteile) mit Perchlorsäure titriert. Die Carboxyl-Endgruppen wurden in einer Lösung in Benzylalkohol mit Kalilauge titriert.

Zur Bestimmung der Farb-Naßecktheit wurden Fäden zu Strickstücken verarbeitet, anschließend hitzefixiert, gefärbt, mit Farbstofffixiermittel behandelt und getrocknet. Die Bestimmung der Farbecktheit erfolgte gemäß ISO-E01:1994 (Wasserecktheit, schwer).

Die Hitzefixierung erfolgte im Spannrahmen bei 196°C für 45 sek. Das Strickstück wurde dann angefärbt in heißem Wasser (98°C) mit einem Gemisch aus 2,53 Gew.-% Telon-Echtrot AF3G 150% (entsprechend 3,8 % Acid Red 151) und 0,50 Gew.-% Acid Rhodamin B



10

400% (entsprechend 2 % Acid Red 52) bei pH 3,5. Zur Verbesserung der Farbstoffixierung wurde das Strickstück in einer Lösung von 2 Gew.-% Mesitol NBS bei 77°C in Wasser für 30 min behandelt und anschließend mit Wasser ausgespült. Nach dem Trocknen wurde der
5 Farbechtheitstest durchgeführt. Dazu wurde eine Probe des Gewebes angefeuchtet und zwischen zwei ungefärbte Standardgewebe gelegt. Der Stapel aus den drei Gewebelagen wurde mit einem Normgewicht beschwert und für 4h bei 37°C temperiert. Die Beurteilung der Echtheit erfolgte durch Vergleich der Farbtiefen der
10 angeschmutzten Begleitgewebe mit einer Standard Graustufen-Skala.

Die UV-Stabilität der Garne wurde gemäß DIN 54004 (ISO 105 B 02) nach 14 tägiger Belichtungszeit und anschließender Messung der Restfestigkeit im Vergleich zu einer unbehandelten Probe
15 ermittelt.

Zur Ermittlung der Thermofixierstabilität wurde ein Probestrang zu 5 g für 120 sek in einem auf 185°C vorgeheizten Wärmeschrank gelagert. Anschließend wurde die Reißfestigkeit des Garns im
20 Vergleich zu einem unbehandelten Faden ermittelt und als Restreißfestigkeit [%] angegeben.

Das Kondensationspotential wurde bestimmt aus dem Produkt der kondensationsfähigen AEG und Carboxylendgruppen.
25 Herstellung der Polyamide (a)

In einem 360 l Kessel wurde eine Mischung aus 100 kg Caprolactam, 15 kg Wasser und den Zusätzen gemäß Tabelle 1 (Mengenangabe in
30 Gew.-% bez. auf Caprolactam) innerhalb von 2 Stunden auf 260°C aufgeheizt. Nach dem Entspannen innerhalb von 90 min wurde 45 min bei 260°C nachkondensiert.

Das Produkt wurde anschließend granuliert, in jeweils zwei
35 Portionen in einem 100 l Kessel mit 100 l Wasser bei 100°C dreimal jeweils 5 Stunden extrahiert und im Taumeltrockner unter Stickstoff bei 160°C getrocknet.

Die Verspinnung der Polymere erfolgte auf einer Schnellspinnanlage (Ems-Inventa AG) bei 270°C und 5040 m/min Spulgeschwindigkeit
40 im H4S-Verfahren im Titer 44f12 (rund). Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 4300 m/min (Duo 1), das Streckverhältnis 1 : 1,28 (Duo 2 = 5500 m/min) und die Fadenspannung vor dem Wickler betrug 3 cN. Die Dampfkammer wurde mit 3 bar Prozeßdampf betrieben, und der
45 Präparationsgehalt des Garns lag bei 0,8 %. Die Garne wiesen

M 10.03.99

11

folgende Eigenschaften auf: Dehnung 42 %, Festigkeit 5,2 cN/dtex,
Kochschrumpf 14 %.

Die Eigenschaften der Polyamide sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.
5 Die erfindungsgemäßen Polyamide zeigen gegenüber den Vergleichs-
Polyamiden eine verbesserte Licht- und Hitzestabilität sowie eine
verbesserte Naßechtheit.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Zusatz	Terephthalsäure	4-Amino-2,2,6,6-tetra- methylpiperidin	1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-te- tramethyl-piperidino)-hexan
Beispiel 1	0,6	—	0,7
Beispiel 2	0,6	—	0,5
Vergleichsbeispiel 1	0,5	0,3	—

Tabelle 2

Produkt	RV	AEG	CEG	KP	UV-Stabi.	Thermofixierstabi.	Farb-Naßechth.
Bsp. 1	2,47	71	74	2945	79	90	4,4
Bsp. 2	2,38	63	87	2440	74	75	3,7
Vgl. 1	2,43	41	77	1925	73	73	3,6

RV	Relative Viskosität
AEG	Amino-Endgruppengehalt in meq/kg
5 CEG	Carboxyl-Endgruppengehalt in meq/kg
KP	Kondensationspotential
UV-Stabi.	UV-Stabilität, Resthöchstzugkraft in %
Thermofixierstabi.	Thermofixierstabilität, Restzugkraft in %
Farb-Naßechth.	Naßechtheit, AATCC Gray Scale

10

Herstellung der Polyamide (b)

Die Mischungen gemäß Tabelle 3 wurden in einem Glasrohr unter Stickstoff-Atmosphäre eingeschmolzen. Das verschlossene Rohr wurde auf 260°C erhitzt in den Reaktionszeiten gemäß Tabelle 4. Die Produkte wiesen die RV-Werte gemäß Tabelle 4 auf.

Tabelle 3

20	Bsp. 3	Vgl. 2
	50 g Caprolactam	50 g Caprolactam
	0,285 g Terephthalsäure	0,285 g Terephthalsäure
	25 ml Wasser	25 ml Wasser
25	0,140 g 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)-hexan (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)	0,354 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)

Tabelle 4

30

	Reaktionszeit [h]	Bsp. 3, RV	Bsp. 3, AEG	Vgl. 2, RV	Vgl. 2, AEG
	0,5	1,20		1,24	
	1,5	1,78		1,81	
35	3	1,98		2,01	
	6	1,99		2,08	
	9	2,1	108	2,08	70

40

Herstellung der Polyamide (c)

In einem 1Liter Autoklaven wurde eine Mischung gemäß Tabelle 5 innerhalb von 1 Stunde auf 270°C. Nach dem Entspannen innerhalb von 45 Minuten wurde 60 Minuten bei 260°C nachkondensiert. Das Produkt wurde anschließend granuliert, mit Wasser extrahiert und bei 80°C getrocknet. Es wurden die Ergebnisse gemäß Tabelle 6 ermittelt.

45

M

10.03.99

14

Tabelle 5

	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 4
5	300 g Caprolactam	300 g Caprolactam	300 g Caprolactam
	30 g Wasser	30 g Wasser	30 g Wasser
	1,68 g Terephthalsäure	1,68 g Terephthalsäure	1,68 g Terephthalsäure
10	0,84 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)	1,68 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (0,4 mol-% bez. auf Caprolactam)	2,1 g 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)-hexan (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)

15 Tabelle 6

Vgl. 3, RV	Vgl. 4, RV	Bsp. 4, RV
2,40	2,32	2,47

- 20 Eine Verdopplung des Regler-Gehalts bei Vgl. 4 gegenüber Vgl. 3, d.h. eine Verdopplung der Anzahl der sterisch gehinderten Amino-gruppen im Polymer, verlangsamt den Aufbau des Molekulargewichts und erniedrigt das Nachkondensationspotential solcher Produkte.
- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Polymer besteht die Möglichkeit, ohne Verringerung des Nachkondensationspotentials die doppelte Anzahl an sterisch gehinderten Aminoendgruppen einzuführen.

30

35

40

45

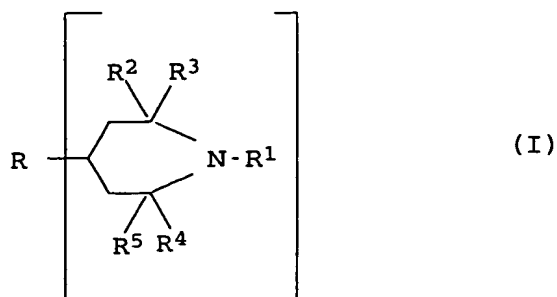
M 8.03.99

Inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide mit verbesserter
Naßechtheit

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly-
amiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von
Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von
10 mindestens einer Verbindung der Formel (I)

15



20

25 durchgeführt wird, wobei

R eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4
gleiche oder
unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷
trägt,

30 R¹

H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶
mit

R², R³, R⁴, R⁵

R⁶ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl
unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl

n

eine natürliche Zahl größer 1

35

bedeutet und

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der
Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden
40 werden, unterschiedlich oder gleich sind.

Die Polyamide können zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien,
Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden.

45